

УДК 661.68:533.585

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Дорофеев Д.В.,

научный руководитель доктор техн. наук Прошкин А.В.

Сибирский федеральный университет

Работа направлена на снижение себестоимости производства рафинированного кремния на ЗАО «Кремний» за счет замены дефицитного высококачественного малозольного колумбийского угля на более эффективные восстановители по критерию «цена/качество». В рамках данной работы предполагалось осуществить поиск и исследования вещественного состава различных углеродных материалов с минимально возможным содержанием примесей, (в частности, железа), изучить влияние связующих материалов на реакционную способность и термостойкость полученных брикетов – восстановителей.

Исследованы свойства брикетов восстановителей, вещественный состав которых состоял из дешевого мелкодисперсного буроугольного активированного полукокса березовских углей Канско-Ачинского бассейна с вовлечением аспирационных отходов производства анодов САЗа и анодной массы, образующихся в процессе работы прокаточных печей ЦАМ ИркАЗа и КрАЗа, в технологию получения технического кремния.

Проведен подбор эффективных углеродных и связующих компонентов, позволяющих по своим физико-химическим свойствам получить восстановители с низким содержанием нежелательных соединений в составе углеродного брикета применительно к условиям производства рафинированного кремния на ЗАО «Кремний». Определены физико-механические свойства, химический и фазовый состав углеродистых восстановителей (прочность при высоких температурах, изменение реакционной способности и пористой структуры при использовании различных связующих материалов).

Целью работы являлось разработать мероприятия по снижению содержания железа в составе брикетов, для обеспечения требований, предъявляемым к углеродным восстановителям в производстве кремния.

В задачи работы входило:

- анализ вещественного состава минеральной части исходных материалов и готовых брикетов- восстановителей;
- анализ и выбор метода снижения содержания железа в конечном продукте;
- проведение экспериментов по оценке указанных методов;
- проведение подбора эффективных сырьевых компонентов и используемых связок, позволяющих получить брикеты с заданными реакционной способностью и термической прочностью.

Одним из основных примесей, загрязняющих конечный продукт, является железо. Согласно требованиям, предъявляемым к углеродистым восстановителям, содержание Fe_2O_3 в золе восстановителя не должно превышать 5%.

Существует несколько путей удаления вредных примесей железа:

1. Разубоживание восстановителя полукокса бурого угля (ПБУ) другими углеродными материалами, содержащими меньшее количество железа в составе;
2. Магнитная сепарация, при которой отмагничиваются такие соединения железа, как магнетит Fe_3O_4 ;
3. Возникновение газофазных реакций, в ходе которых может образовываться пентакарбонил железа (при 180-200 °С и давлении 16-20 МПа), летучий димер

Fe_2Cl_6 (хлорирование при 200 °С), гидриды железа железа Fe_xH_y (газофазный транспорт водородом).

В качестве нового восстановителя в производстве кремния большой интерес вызывает полукокс или среднетемпературный кокс – твердый углеродсодержащий материал, получаемый из ископаемых углей термической обработкой в агрегате кипящего слоя при температуре 1000–1200 К (г. Шарыпово).

Положительным свойством полукокса является его высокая реакционная способность и удельное электрическое сопротивление. Полукокс может применяться в качестве углеродных восстановителей в брикетированном или гранулированном виде. Однако, проведенный анализ элементного состава ПБУ выявил высокое содержание железа в нем (0,4%), что является неприемлемым при использовании его в качестве углеродного восстановителя.

При производстве обожженных анодных блоков в больших количествах образуется аспирационная пыль, которая является вредным промышленным отходом. Незначительное ее количество возвращается в производство, основная же часть захоранивается. В данной работе рассматриваются свойства аспирационной пыли с целью определения путей ее утилизации. Анализ элементного состава аспирационной пыли показал, что содержание углерода в ней 92%, содержание железа 0,0128%, содержание фтора 2,23%. Низкое содержание железа в аспирационной пыли позволяет использовать ее при разубоживании ПБУ.

Проведенное исследование минеральной части углеродных брикетов – восстановителей показало, что железо находится в трех фазах – цементит, гематит, карбид железа.

Для проверки правильности обоснования метода газофазных реакций был проведен ряд экспериментов. Исходный ПБУ смешали с 50%-м раствором соляной кислоты и подвергли термической нагрузке при 200⁰С. В другом опыте исходный ПБУ нагрели при 200⁰С для образования карбонила железа. В последнем опыте исходный ПБУ смешали в отношении 9:1 с нефтяным пеком и обожгли в токе CO_2 при 960⁰С с образованием гидридов железа. Наиболее эффективным методом с точки зрения снижения содержания железа показал себя метод хлорирования (0,25% Fe). Однако, этот метод нецелесообразен из экологических соображений.

Разубоживание ПБУ фильтровой коксовой пылью и аспирационной пылью показало, что при увеличении доли аспирационной пыли снижается содержание железа. Однако, вместе с этим снижается доля твердого углерода, растет показатель зольности, выхода летучих, увеличивается содержание фтора и серы. Таким образом, вовлекать аспирационную пыль можно в пределах 5-15%.

Разубоживание ПБУ непрокаленным нефтекоксом показало, что при увеличении содержания нефтекокса увеличивается термостойкость и снижается показатель зольности и содержание Fe_2O_3 в золе, но вместе с тем снижается реакционная способность.

Исследовано влияние различных связующих материалов на реакционную способность и термическую прочность углеродных брикетов. Состав углеродной части брикетов: полукокс бурого угля – 50%, коксовая фильтровая пыль – 50%, содержание связующего – 25%. В качестве связующих использовалось жидкое стекло (ЖС), поливиниловый спирт и клейковина. Термостойкость брикетов на связке ЖС соответствует НД на метод испытаний (ГОСТ 7714). Брикет на связке поливинилового спирта и клейковины показали нулевую термостойкость. Реакционная способность брикетов на ЖС также выше, чем на других связках, но показатель зольности не соответствует требованиям ГОСТ 22692-77. Высокий показатель зольности обусловлен переходом минеральных компонентов ЖС в золу.

Проведен подбор и смешение связующих материалов с целью оптимизации физико – механических свойств с составом углеродной части, указанном выше. В качестве связующих использовался поливиниловый спирт (ПВС) 1%, содержание ПВС на общую массу 0,3%; раствор клейковины 10% (содержание клейковины на общую массу 3 %) и нефтяной пек. Содержание нефтяного пека варьировалось от 5 до 10%. Исследование свойств брикетов показало, что уже при 7%-м содержании пека брикеты на ПВС обладают высокой механической прочностью и термостойкостью, а брикеты на клейковине и с содержанием пека 5% имеют еще большую механическую прочность и термостойкость.

Оптимизация содержания связующих материалов проводилась с целью выявления их оптимального соотношения. Брикеты с указанным выше составом были исследованы на прочность на сжатие, открытую пористость, термостойкость, реакционную способность, выход летучих, зольность согласно НД на методы испытаний. В целом брикеты на обеих связках удовлетворяют требованиям к восстановителям, за исключением повышенного показателя зольности.

Выводы:

- Установлено, что наиболее подходящим методом удаления железа является разубоживание с помощью непрокаленного нефтекокса, который также является термостойким связующим веществом;
- Установлено, что только 40% железа находится в магнитной форме, что ограничивает использование магнитной сепарации;
- Показано, что наиболее эффективным методом газофазного удаления железа является хлорирование. Однако, этот метод нецелесообразен из экологических соображений;
- Подобраны оптимальные соотношения комбинированных брикетов, которые обеспечивают приемлемое содержание железа, высокие показатели термостойкости и реакционной способности.